

(19) 日本国特許庁 (J.P.)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-266910

(43) 公開日 平成8年(1996)10月15日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 37/02	3 0 1		B 0 1 J 37/02	3 0 1 P
21/06	Z A B		21/06	Z A B M
35/02			35/02	J
// C 0 2 F 1/30			C 0 2 F 1/30	

審査請求 未請求 請求項の数3 OL (全 3 頁)

(21) 出願番号 特願平7-72063

(22) 出願日 平成7年(1995)3月29日

(71) 出願人 000005832

松下電工株式会社

大阪府門真市大字門真1048番地

(72) 発明者 高濱 孝一

大阪府門真市大字門真1048番地松下電工株式会社内

(72) 発明者 佐古 利治

大阪府門真市大字門真1048番地松下電工株式会社内

(72) 発明者 中川 尚治

大阪府門真市大字門真1048番地松下電工株式会社内

(74) 代理人 弁理士 佐藤 成示 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸化チタン光触媒膜の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 光触媒活性の高い酸化チタン光触媒膜を得ることができる製造方法を提供することを目的とする。

【構成】 請求項1に係る発明の酸化チタン光触媒膜の製造方法は、真空蒸着法により、支持体に酸化チタン光触媒膜を形成することを特徴とする。請求項2に係る発明は、請求項1記載の製造方法において、真空蒸着時の酸素分圧が 8×10^{-4} トール以下であることを特徴とする。請求項3に係る発明は、請求項1又は請求項2記載の製造方法において、真空蒸着時の蒸着入射角度を $40^\circ \sim 60^\circ$ とすることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 真空蒸着法により、支持体に酸化チタン光触媒膜を形成することを特徴とする酸化チタン光触媒膜の製造方法。

【請求項2】 真空蒸着時の酸素分圧が 8×10^{-4} トール以下であることを特徴とする請求項1記載の酸化チタン光触媒膜の製造方法。

【請求項3】 真空蒸着時の蒸着入射角度を $40^\circ \sim 60^\circ$ とすることを特徴とする請求項1又は請求項2記載の酸化チタン光触媒膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、例えば大気や水の浄化処理等に利用される酸化チタン光触媒膜の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、光触媒作用を有し、かつ、生体への悪影響が少なく安定である酸化チタンを薄膜化して光触媒として活用することが検討されている。従来の酸化チタン薄膜の製造方法としてはチタン含有のアルコキシドを原料として、ディップコーティング法、あるいはスピンコーティング法により支持体に塗布した後、加熱処理により加水分解させて膜を形成する方法が知られている。しかし、この製造方法によって得られる膜は光触媒活性が低く、光触媒活性の高い膜を得ることができる方法が求められている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の事情に鑑みてなされたもので、光触媒活性の高い酸化チタン光触媒膜を得ることができる製造方法を提供することを目的としている。

【0004】

【課題を解決するための手段】請求項1に係る発明の酸化チタン光触媒膜の製造方法は、真空蒸着法により、支持体に酸化チタン光触媒膜を形成することを特徴とする。

【0005】請求項2に係る発明の酸化チタン光触媒膜の製造方法は、請求項1記載の製造方法において、真空蒸着時の酸素分圧が 8×10^{-4} トール以下であることを特徴とする。

【0006】請求項3に係る発明の酸化チタン光触媒膜の製造方法は、請求項1又は請求項2記載の製造方法において、真空蒸着時の蒸着入射角度を $40^\circ \sim 60^\circ$ とすることを特徴とする。

【0007】以下、本発明を図面を参照して説明する。図1は本発明の製造方法をモデル的に説明する断面図であり、セラミック基板等の支持体1を真空槽（図示せず）内に配置し、蒸着材料である原料の酸化チタン2をルツボ3内に入れる。この際、支持体1の表面への蒸着源（原料の酸化チタン2）からの蒸着材料の入射角度5

は $40^\circ \sim 60^\circ$ とすることが好ましい。なお、この場合の蒸着入射角度5は支持体1の表面に対する垂線4に対する角度である。支持体1及び酸化チタン2を配置した後、真空槽内を真空にし、次いで、必要に応じてアルゴン等のガスを導入しプラズマ放電洗浄を行った後、好ましくは酸素雰囲気下で、原料の酸化チタンに電子ビーム6を照射して真空蒸着を行う。酸素雰囲気下で行うことで、より光触媒活性の高い酸化チタン光触媒膜を得ることができる。この場合の酸素分圧は 8×10^{-4} トール以下であることが得られる酸化チタン光触媒膜の表面平滑性の点から好ましい。このようにして、所定の厚みの酸化チタン光触媒膜を形成した後、蒸着処理を停止し、真空槽より支持体1を取り出す。なお、光触媒活性の高い膜を得るには、形成する酸化チタン光触媒膜の膜厚は $0.15 \mu\text{m}$ 以上であることが望ましく、また、真空槽より支持体1を取り出した後、大気中で、約 500°C 程度の温度で約1時間程度の加熱処理を行うことが好ましい。

【0008】

【作用】請求項1に係る発明において、真空蒸着法により、支持体に酸化チタン光触媒膜を形成することは、得られる膜の光触媒活性を高くする働きをする。

【0009】請求項2に係る発明において、真空蒸着時の酸素分圧を 8×10^{-4} トール以下とすることは、得られる酸化チタン光触媒膜の表面平滑性を良好にする働きをする。

【0010】請求項3に係る発明において、真空蒸着時の蒸着入射角度を $40^\circ \sim 60^\circ$ の範囲内とすることは、膜厚が均一な酸化チタン光触媒膜を形成する働きをする。

【0011】

【実施例】以下、本発明を実施例及び比較例に基づいて説明する。

【0012】（実施例1）酸化チタン光触媒膜を形成する支持体である 5 cm 角のアルミナ基板を真空槽内に、原料の酸化チタンを入れたルツボとアルミナ基板の下端との距離が 500 mm であり、図1における入射角度5が 45° となるように配置した。原料の酸化チタンとしては、富士チタン工業（株）製の $\text{TiO}_{1.6} \sim \text{TiO}_{1.7}$ である品番TOP1を使用した。次いで、 2×10^{-5} トールまで真空排気を行い、次いで、アルゴンを 4×10^{-4} トールまで導入して、2分間のプラズマ放電洗浄を行い、プラズマ放電停止後アルゴン供給も停止した。次いで、酸素を導入し、酸素分圧を 8×10^{-4} トールとして、酸化チタンを真空蒸着させた。このとき、アルミナ基板を 500 rpm にて回転させ、アルミナ基板の温度が 200°C となるよう周辺に設置したヒータで加熱し、また、原料の酸化チタンに照射する電子ビームの条件は $6 \text{ kV} \times 400 \text{ mA}$ とした。このようにして、厚み $0.5 \mu\text{m}$ の酸化チタン膜を形成した後、蒸着処理を停

止し、真空槽よりアルミナ基板を取り出し、次いで、大気中で、500℃、1時間の加熱処理を行い、透明な酸化チタン光触媒膜を形成したサンプルを得た。

【0013】得られたサンプルの光触媒活性をアセトアルデヒドの除去率で評価し、その結果を表1に示した。ここで、アセトアルデヒドの除去率が大きいほど光触媒活性が高いことを示している。アセトアルデヒドの除去率の測定は、酸化チタン光触媒膜を形成したサンプルを所定の容器に入れ、50ppmのアセトアルデヒドを注入し、10Wのブラックライトを30分間照射し、ガスクロマトグラフィーを用いて測定した。

【0014】（実施例2）酸化チタン膜を形成するときの酸素分圧を 4×10^{-4} トールとし、それ以外は実施例1と同様にして透明な酸化チタン光触媒膜を形成したサンプルを得、また、得られたサンプルの光触媒活性を評価した。

【0015】（比較例）5cm角のアルミナ基板に対して、プロパノール90重量部にチタン酸イソプロピル10重量部を分散させた溶液をディップコートし、500℃で1時間焼成して、厚み0.5μmの酸化チタン膜を形成した。得られたサンプルの光触媒活性を実施例1と同様にして評価した。

【0016】

【表1】

	アセトアルデヒド除去率
実施例1	90%
実施例2	92%
比較例1	45%

【0017】

【発明の効果】請求項1～請求項3に係る発明の酸化チタン光触媒膜の製造方法によれば、光触媒活性の高い酸化チタン光触媒膜を得ることができる。

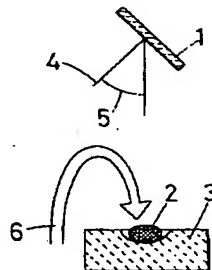
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の製造方法を説明する断面図である。

【符号の説明】

- 1 支持体
- 2 酸化チタン
- 3 ルツボ
- 4 垂線
- 5 入射角度
- 6 電子ビーム

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 北村 啓明

大阪府門真市大字門真1048番地松下電工株式会社内

(72)発明者 山田 真

大阪府門真市大字門真1048番地松下電工株式会社内

CLAIMS

[Claim 1] The manufacture approach of the titanium oxide photocatalyst film characterized by forming the titanium oxide photocatalyst film in a base material with vacuum evaporation technique.

[Claim 2] The manufacture approach of the titanium oxide photocatalyst film according to claim 1 characterized by the oxygen tension at the time of vacuum deposition being 8×10^{-4} to 4 torrs or less.

[Claim 3] The manufacture approach of the titanium oxide photocatalyst film according to claim 1 or 2 characterized by making whenever [vacuum evaporation angle-of-incidence / at the time of vacuum deposition] into 40 degrees - 60 degrees.

DETAILED DESCRIPTION

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the manufacture approach of the titanium oxide photocatalyst film used for atmospheric air, water purification processing, etc.

[0002]

[Description of the Prior Art] Having a photocatalyst operation in recent years, and the bad influence to a living body thin-film-izing few and stable titanium oxide, and utilizing as a photocatalyst is examined. After applying to a base material with a DIP coating method or a spin coating method by using the alkoxide of titanium content as a raw material as the manufacture approach of the conventional titanium oxide thin film, the approach of making hydrolyze by heat-treatment and forming the film is learned. However, the film obtained by this manufacture approach has low photocatalyst activity, and the method of obtaining the film with high photocatalyst activity is searched for.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention was made in view of the above-mentioned situation, and aims at offering the manufacture approach that the titanium oxide photocatalyst film with high photocatalyst activity can be obtained.

[0004]

[Means for Solving the Problem] The manufacture approach of the titanium oxide photocatalyst film invention concerning claim 1 is characterized by forming the titanium oxide photocatalyst film in a base material with vacuum evaporation technique.

[0005] The manufacture approach of the titanium oxide photocatalyst film invention concerning claim 2 is characterized by the oxygen tension at the time of vacuum deposition being 8×10^{-4} to 4 torrs or less in the manufacture approach according to claim 1.

[0006] The manufacture approach of the titanium oxide photocatalyst film invention concerning

claim 3 is characterized by making whenever [vacuum evaporatio incident angle / at the time of vacuum deposition] into 40 degrees - 60 degrees in the manufacture approach according to claim 1 or 2.

[0007] Hereafter, this invention is explained with reference to a drawing. Drawing 1 is a sectional view which explains the manufacture approach of this invention in model, arranges the base materials 1, such as a ceramic substrate, in a vacuum tub (not shown), and puts in the titanium oxide 2 of the raw material which is a vacuum evaporatio ingredient in a crucible 3. Under the present circumstances, as for 5, it is [whenever / incident angle / of the vacuum evaporatio ingredient from the source of vacuum evaporatio to the front face of a base material 1 (titanium oxide 2 of a raw material)] desirable to consider as 40 degrees - 60 degrees. In addition, 5 is an include angle to the perpendicular 4 to the front face of a base material 1 whenever [vacuum evaporatio incident angle / in this case]. After arranging a base material 1 and titanium oxide 2, the inside of a vacuum tub is made into a vacuum, subsequently, after introducing gas, such as an argon, if needed and performing plasma discharge washing, preferably, under an oxygen ambient atmosphere, an electron beam 6 is irradiated and vacuum deposition is performed to the titanium oxide of a raw material. By carrying out under an oxygen ambient atmosphere, the titanium oxide photocatalyst film with more high photocatalyst activity can be obtained. As for the oxygen tension in this case, it is desirable that it is 8×10^{-4} to 4 torrs or less from the point of the surface smooth nature of the titanium oxide photocatalyst film obtained. Thus, after forming the titanium oxide photocatalyst film of predetermined thickness, vacuum evaporatio processing is suspended and a base material 1 is taken out from a vacuum tub. In addition, in order to obtain the film with high photocatalyst activity, after taking out a base material 1 from a vacuum tub, it is desirable [it is desirable for the thickness of the titanium oxide photocatalyst film to form to be 0.15 micrometers or more, and] in atmospheric air to perform heat-treatment of about 1 hour at the temperature of about 500 degrees C.

[0008]

[Function] In invention concerning claim 1, forming the titanium oxide photocatalyst film in a base material with vacuum evaporation technique serves to make photocatalyst activity of the film obtained high.

[0009] In invention concerning claim 2, making the oxygen tension at the time of vacuum deposition into 8×10^{-4} to 4 torrs or less serves to make good surface smooth nature of the titanium oxide photocatalyst film obtained.

[0010] In invention concerning claim 3, making whenever [vacuum evaporatio angle-of-incidence / at the time of vacuum deposition] into within the limits of 40 degrees - 60 degrees serves for thickness to form the uniform titanium oxide photocatalyst film in.

[0011]

[Example] Hereafter, this invention is explained based on an example and the example of a comparison.

[0012] (Example 1) The distance of the crucible which put in the titanium oxide of a raw material in the vacuum tub, and the lower limit of an alumina substrate is 500mm, and the alumina substrate of 5cm angle which is the base material which forms the titanium oxide photocatalyst film has been arranged so that 5 may become 45 degrees whenever [in drawing 1 / incident angle]. as the titanium oxide of a raw material - $\text{TiO}_{1.6}$ - $\text{TiO}_{1.7}$ by Fuji Titanium Industry Co., Ltd. it is -- the lot number TOP 1 was used. Subsequently, evacuation was performed to 2×10^{-5} to 5 torrs, subsequently, the argon was introduced to 4×10^{-4} to 4 torrs, plasma discharge washing for 2 minutes was performed, and the argon supply after a plasma discharge halt was also suspended. Subsequently, vacuum deposition of the titanium oxide was carried out, having introduced oxygen

and having used oxygen tension as 8×10^{-4} to 4 torrs. At this time, the conditions of the electron beam which is made to rotate an alumina substrate in 500rpm, heats at the heater installed on the outskirts so that the temperature of an alumina substrate may become 200 degrees C, and irradiates the titanium oxide of a raw material were set to 6kvx400mA. Thus, after forming the titanium oxide film with a thickness of 0.5 micrometers, vacuum evaporation processing was suspended, the alumina substrate was taken out from the vacuum tub, subsequently, in atmospheric air, 500 degrees C and heat-treatment of 1 hour were performed, and the sample in which the transparent titanium oxide photocatalyst film was formed was obtained.

[0013] The elimination factor of an acetaldehyde estimated the photocatalyst activity of the obtained sample, and the result was shown in Table 1. Here, it is shown that photocatalyst activity is so high that the elimination factor of an acetaldehyde is large. Measurement of the elimination factor of an acetaldehyde put in the sample in which the titanium oxide photocatalyst film was formed, into the predetermined container, poured in the 50 ppm acetaldehyde, irradiated the black light of 10W for 30 minutes, and was measured using the gas chromatography.

[0014] (Example 2) The oxygen tension when forming the titanium oxide film was made into 4×10^{-4} to 4 torrs, except it, the sample which formed the transparent titanium oxide photocatalyst film like the example 1 was obtained, and the photocatalyst activity of the obtained sample was evaluated.

[0015] (Example of a comparison) The DIP coat of the solution which made the propanol 90 weight section distribute the titanate-acid isopropyl 10 weight section was carried out to the alumina substrate of 5cm angle, it calcinated at 500 degrees C for 1 hour, and the titanium oxide film with a thickness of 0.5 micrometers was formed. The photocatalyst activity of the obtained sample was evaluated like the example 1.

[0016]

[Table 1]

[0017]

[Effect of the Invention] According to the manufacture approach of the titanium oxide photocatalyst film invention concerning claim 1 - claim 3, the titanium oxide photocatalyst film with high photocatalyst activity can be obtained.